

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/011138

International filing date: 17 June 2005 (17.06.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-179800
Filing date: 17 June 2004 (17.06.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 July 2005 (14.07.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

20.6.2005

PCT/JP2005/011138

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 6 月 1 7 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 1 7 9 8 0 0
Application Number:

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

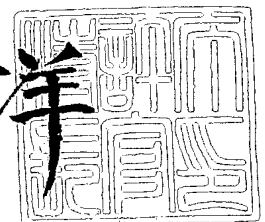
J P 2 0 0 4 - 1 7 9 8 0 0

出 願 人 旭化成ケミカルズ株式会社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 6 月 1 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



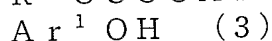
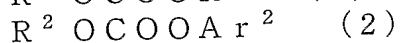
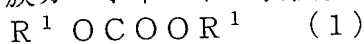
出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 5 1 9 7 1

【書類名】 特許願
【整理番号】 X1040679
【提出日】 平成16年 6月17日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C07C 69/96
【発明者】
 【住所又は居所】 静岡県富士市鯨島 2 番地の 1 旭化成ケミカルズ株式会社内
 【氏名】 東條 正弘
【発明者】
 【住所又は居所】 岡山県倉敷市潮通 3 丁目 1 3 番 1 旭化成ケミカルズ株式会社内
 【氏名】 宮地 裕紀
【特許出願人】
 【識別番号】 303046314
 【氏名又は名称】 旭化成ケミカルズ株式会社
 【代表者】 藤原 健嗣
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 228095
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

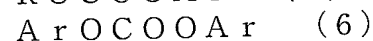
【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

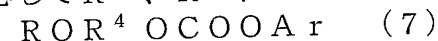
下記一般式 (1) で表されるジアルキルカーボネート、下記一般式 (2) で表されるアルキルアリールカーボネート、及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる出発物質と、下記一般式 (3) で表される芳香族モノヒドロキシ化合物、下記一般式 (4) で表されるアルキルアリールカーボネート及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる反応物質とを、触媒の存在下にエステル交換反応に付し、出発物質と反応物質とに対応する、一般式 (5) および／または下記一般式 (6) で表される芳香族カーボネートを製造するに当たり、下記一般式 (7) で表されるカーボネートエーテルの分離工程を含むことを特徴とする芳香族カーボネートの製法。



(式中、一般式 (1) ~ (4) の R^1 、 R^2 及び R^3 の各々は独立に炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 3 ~ 10 の脂環族基または炭素数 6 ~ 10 のアラルキル基を表し、 $A r^1$ 、 $A r^2$ 、及び $A r^3$ の各々は独立に炭素数 5 ~ 30 の芳香族基を表す。)



(式中、一般式 (5)、(6) の R および $A r$ は、それぞれ、出発物質及び反応物質に対応して R^1 、 R^2 、 R^3 および $A r^1$ 、 $A r^2$ 、 $A r^3$ から選ばれる。)



[式中、 R^4 は置換されていないかまたは炭素数 1 ~ 10 のアルキル基及び炭素数 6 ~ 10 のアリール基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 つの置換基によって置換されている 2 価基 - $(C H_2)_m$ - (m 及び n は 2 ~ 4 の整数) を表し、 R および $A r$ は一般式 (5) および (6) 記載のとおり。]

【請求項 2】

カーボネートエーテルの分離工程が、該カーボネートエーテルを含む混合物の蒸留分離からなる、請求項 1 記載の芳香族カーボネートの製法。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 記載の芳香族カーボネート類の製法が連続的に行われることを特徴とする連続的芳香族カーボネートの製法。

【請求項 4】

出発物質と反応物質とを連続多段蒸留塔内に連続的に供給し、該連続多段蒸留塔内において金属含有触媒の存在下に液相または気-液相で両物質間のエステル交換反応を行わせると同時に、製造される芳香族カーボネートまたは芳香族カーボネート混合物を含む高沸点反応混合物を該蒸留塔の下部から液状で抜き出し、一方生成する副生物を含む低沸点反応混合物を蒸留によって該連続多段蒸留塔の上部からガス状で連続的に抜き出すことを含む請求項 3 記載の連続的芳香族カーボネートの製法。

【請求項 5】

請求項 1、2、3 および 4 に記載の芳香族カーボネートの製法で製造された、一般式 (1) で表されるカーボネートエーテルの含量が 10 質量 ppm 以下であることを特徴とする芳香族カーボネート。

【請求項 6】

請求項 1、2、3、4 記載の芳香族カーボネートの製法の何れかで製造された芳香族カーボネートおよび／または請求項 5 の芳香族カーボネートを用いてエステル交換法により製造されることを特徴とする芳香族ポリカーボネート。

【書類名】明細書

【発明の名称】芳香族カーボネートの製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、芳香族カーボネート類の製造法に関する。さらに詳しくは、ジアルキルカーボネート、アルキルアリールカーボネート及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる出発物質と、芳香族モノヒドロキシ化合物、アルキルアリールカーボネート及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる反応物質とを触媒の存在下にエステル交換反応に付し、純度が高く、エステル交換法ポリカーボネートの原料として反応性の高い芳香族カーボネートを製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

芳香族カーボネートは、近年エンジニアリングプラスチックとしてその有用性が高まりつつある芳香族ポリカーボネートを、有毒なホスゲンを用いずに製造するための原料等として有用である。芳香族カーボネートの製法については、ジアルキルカーボネート、アルキルアリールカーボネートまたはそれらの混合物を出発物質とし、芳香族モノヒドロキシ化合物、アルキルアリールカーボネートまたはそれらの混合物を反応物質とし、出発物質と反応物質のエステル交換反応を行わせて対応する芳香族カーボネートまたは芳香族カーボネート混合物を製造する方法が知られている。

【0003】

しかしながら、これらのエステル交換反応は全て平衡反応であって、しかもその平衡が原系に偏っていることに加えて反応速度が遅いことから、この方法によって芳香族カーボネート類を工業的に製造するのは多大な困難を伴っていた。これを改良するためにいくつかの提案がなされているが、その大部分は、反応速度を高めるための触媒に関するものであり、数多くの金属含有触媒が知られている。ジアルキルアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物を反応させてアルキルアリールカーボネート、ジアリールカーボネートまたはそれらの混合物を製造する方法では、このような触媒として、例えば、遷移金属ハライド等のルイス酸又はルイス酸を生成させる化合物類（例えば、特許文献1）、有機スズアルコキシドや有機スズオキシド類等のスズ化合物（例えば、特許文献2）、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩類及びアルコキシド類（例えば、特許文献3）、鉛化合物類（例えば、特許文献4）、銅、鉄、ジルコニウム等の金属の錯体類（例えば、特許文献5）、チタン酸エステル類（例えば、特許文献6）、ルイス酸とプロトン酸の混合物（例えば、特許文献7）、Sc、Mo、Mn、Bi、Te等の化合物（例えば、特許文献8）、酢酸第2鉄（例えば、特許文献9）等が提案されている。

【0004】

また、アルキルアリールカーボネートの同一種分子間エステル交換反応によってジアリールカーボネートとジアリールカーボネートに不均化させてジアリールカーボネートを製造する方法では、このような触媒として、例えば、ルイス酸およびルイス酸を発生しうる遷移金属化合物（例えば、特許文献10）、ポリマー性スズ化合物（例えば、特許文献11）、一般式 $R-X(=O)OH$ （式中XはSn及びTiから選択され、Rは1価炭化水素基から選択される。）で表される化合物、（例えば、特許文献12）、ルイス酸とプロトン酸の混合物（例えば、特許文献13）、鉛触媒（例えば、特許文献14）、チタンやジルコニウム化合物（例えば、特許文献15）、スズ化合物（例えば、特許文献16）、Sc、Mo、Mn、Bi、Te等の化合物（例えば、特許文献17）等が提案されている。

【0005】

一方、反応方式を工夫することによって平衡をできるだけ生成系側にずらし、芳香族カーボネート類の収率を向上させる試みもなされている。例えば、ジメチルカーボネートとフェノールの反応において、副生してくるメタノールを共沸形成剤とともに共沸によって留去する方法（例えば、特許文献18）、副生してくるメタノールをモレキュラーシープ

で吸着させて除去する方法（例えば、特許文献19）が提案されている。

また、反応器の上部に蒸留塔を設けた装置によって、反応で副生してくるアルコール類を反応混合物から留去する方法も知られている（例えば、特許文献20）。

さらに好ましい方法として、本出願人はジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物を連続的に多段蒸留塔に供給し、該塔内で連続的に反応させ、副生するアルコールを含む低沸成分を蒸留によって連続的に抜き出すと共に、生成したアルキルアリアルカーボネートを含む成分を塔下部より抜き出す方法（例えば、特許文献21）、及びアルキルアリアルカーボネートを連続的に多段蒸留塔に供給し、該塔内で連続的に反応させ、副生するジアルキルカーボネートを含む低沸成分を蒸留によって連続的に抜き出すと共に、生成したジアリアルカーボネートを含む成分を塔下部より抜き出す方法（例えば、特許文献22）等を提案した。これらの方法は、芳香族カーボネート類を効率よく、かつ連続的に製造する方法を初めて開示したものであり、その後本出願人の提案をベースとする同様な連続的製造方法として、カラム型反応器内で接触エステル交換させる方法（例えば、特許文献23）や、複数の反応槽を直列につなぐ方法（例えば、特許文献24）、気泡塔反応器を用いる方法（例えば、特許文献25）、縦長反応槽を用いる方法（例えば、特許文献26）等が出願されている。

【0006】

これらの方法で製造される芳香族カーボネートに含まれる不純物および／または反応副生物を除去する方法も提案されている。例えば、芳香族カーボネートより沸点の高い不純物および／または反応副生物として、芳香族カーボネートをエステル交換反応で製造する際に高沸物質が副生することが知られており、例えば、特許文献9、特許文献27にはジメチルカーボネートをフェノールでエステル交換してジフェニルカーボネートを製造する際、ジフェニルカーボネートと同程度の沸点を持つ不純物を副生し、この不純物がジフェニルカーボネートに混入することにより、最終目的物、例えばポリカーボネートの着色を起こすことが記載されている。該公報には具体的に記載されていないが、ジアリアルカーボネートと同程度の沸点を持つ不純物として、ジアリアルカーボネートのフリース転移による異性体であるアリーロキシカルボニル（ヒドロキシ）アレーンが挙げられる。例えばジアリアルカーボネートがジフェニルカーボネートの場合には、アリーロキシカルボニル（ヒドロキシ）アレーンに対応する化合物としてサリチル酸フェニルが挙げられる。サリチル酸フェニルはジフェニルカーボネートより沸点が4～5℃高い高沸物質である。

【0007】

反応を長時間行くと、上記の高沸物質が次第に系内に蓄積するので、製品である芳香族カーボネートに混入する該高沸物質が増加して製品純度が低下し、また、高沸物質が増加するにしたがい反応液の沸点が上昇するので、高沸物質の副生がさらに加速されるなどの問題がある。そこで、長期間安定して製造するための方法として、系内から抜き出した高沸物質および金属含有触媒を含む液状物を特定の作用物質と反応させることで、該高沸物質に由来する成分と該金属含有触媒に由来する成分に分離することで該高沸物質を除去する方法（例えば、特許文献28）が提案されている。

また、芳香族カーボネートより低沸点の不純物および／または反応副生物も知られている。すなわち特許文献29はアルキル芳香族エーテル（アニソール類）を分離除去する方法を提案している。

しかしながら、従来の芳香族カーボネート製造方法において、本発明のカーボネートエーテルについて言及されたことは無く、したがって、該カーボネートエーテルが芳香族カーボネートの純度やエステル交換反応の反応性に及ぼす影響についても全く知られていなかった。

【0008】

【特許文献1】特開昭51-105032号公報、特開昭56-123948号公報、特開昭56-123949号公報（西独特許公開公報第2528412号、英国特許第1499530号明細書、米国特許第4182726号明細書）

【特許文献2】特開昭54-48733号公報（西独特許公開公報第2736062号）、特開昭54-63023号公報、特開昭60-169444号公報（米国特許第4554110号明細書）、特開昭60-169445号公報（米国特許第4552704号明細書）、特開昭62-277345号公報、特開平1-265063号公報

【特許文献3】特開昭57-176932号公報

【特許文献4】特開昭57-176932号公報

【特許文献5】特開昭57-183745号公報

【特許文献6】特開昭58-185536号公報（米国特許第4410464号明細書）

【特許文献7】特開昭60-173016号公報（米国特許第4609501号明細書）

【特許文献8】特開平1-265064号公報

【特許文献9】特開昭61-172852号公報

【特許文献10】特開昭51-75044号公報（西独特許公開公報第2552907号、米国特許第4045464号明細書）

【特許文献11】特開昭60-169444号公報（米国特許第4554110号明細書）

【特許文献12】特開昭60-169445号公報（米国特許第4552704号明細書）

【特許文献13】特開昭60-173016号公報（米国特許第4609501号明細書）

【特許文献14】特開平1-93560号公報

【特許文献15】特開平1-265062号公報

【特許文献16】特開平1-265063号公報

【特許文献17】特開平1-265064号公報

【特許文献18】特開昭54-48732号公報（西独特許公開公報第736063号、米国特許第4252737号明細書）

【特許文献19】特開昭58-185536号公報（米国特許第410464号明細書）

【特許文献20】特開昭56-123948号公報（米国特許第4182726号明細書）の実施例、特開昭56-25138号公報の実施例、特開昭60-169444号公報（米国特許第4554110号明細書）の実施例、特開昭60-169445号公報（米国特許第4552704号明細書）の実施例、特開昭60-173016号公報（米国特許第4609501号明細書）の実施例、特開昭61-172852号公報の実施例、特開昭61-291545号公報の実施例、特開昭62-277345号公報の実施例

【特許文献21】特開平3-291257号公報

【特許文献22】特開平4-9358号公報

【特許文献23】特開平6-41022号公報、特開平6-157424号公報、特開平6-184058号公報

【特許文献24】特開平6-234707号公報、特開平6-263694号公報

【特許文献25】特開平6-298700号公報

【特許文献26】特開平6-345697号公報

【特許文献27】特開昭61-172852号公報

【特許文献28】特開平11-92429号公報、欧州特許10166448B1号明細書

【特許文献29】特開平9-176094号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、純度が高く、エステル交換法ポリカーボネートの原料として反応性の高い芳香族カーボネートを製造することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

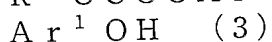
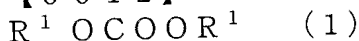
本発明者らは、ジアルキルカーボネート、アルキルアリールカーボネート及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる出発物質と、芳香族モノヒドロキシ化合物、アルキルアリールカーボネート及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる反応物質とを触媒の存在下にエステル交換反応に付し、芳香族カーボネート類を製造する際、特定のカーボネートエーテルが該芳香族カーボネートに不純物として存在することを見出した。また、エステル交換法ポリカーボネートの原料として該芳香族カーボネートを用いた場合、該カーボネートエーテルの含量が高くなると重合反応性が低下し得られるポリマーが着色すること、また、該カーボネートエーテルを系内から分離除去することにより該芳香族カーボネート中のカーボネートエーテル含量を低下させることによりポリカーボネートの原料として重合性の高く透明度の高い芳香族カーボネートを製造できることを見出し、これらの知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0011】

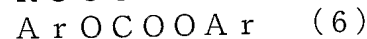
すなわち、本発明は、以下の通りである。

1. 下記一般式(1)で表されるジアルキルカーボネート、下記一般式(2)で表されるアルキルアリールカーボネート、及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる出発物質と、下記一般式(3)で表される芳香族モノヒドロキシ化合物、下記一般式(4)で表されるアルキルアリールカーボネート及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる反応物質とを、触媒の存在下にエステル交換反応に付し、出発物質と反応物質とに対応する、下記一般式(5)および/または下記一般式(6)で表される芳香族カーボネートを製造するに当たり、下記一般式(7)で表されるカーボネートエーテルの分離工程を含むことを特徴とする芳香族カーボネートの製法。

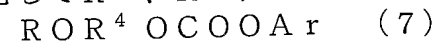
【0012】



(式中、一般式(1)～(4)の R^1 、 R^2 及び R^3 の各々は独立に炭素数1～10のアルキル基、炭素数3～10の脂環族基または炭素数6～10のアラルキル基を表し、 Ar^1 、 Ar^2 、及び Ar^3 の各々は独立に炭素数5～30の芳香族基を表す。)



(式中、一般式(5)、(6)の R および Ar は、それぞれ、出発物質及び反応物質に対応して R^1 、 R^2 、 R^3 および Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 から選ばれる。)



[式中、 R^4 は置換されていないかまたは炭素数1～10のアルキル基及び炭素数6～10のアリール基よりなる群から選ばれる少なくとも1つの置換基によって置換されている2価基 $-(CH_2)_m-$ (m 及び n は2～4の整数)を表し、 R および Ar は一般式(5)および(6)記載のとおり。]

【0013】

2. カーボネートエーテルの分離工程が、該カーボネートエーテルを含む混合物の蒸留分離からなる、上記1記載の芳香族カーボネートの製法。

3. 上記1または2記載の芳香族カーボネート類の製法が連続的に行われることを特徴とする連続的芳香族カーボネート類の製法。

4. 出発物質と反応物質とを連続多段蒸留塔内に連続的に供給し、該連続多段蒸留塔内において金属含有触媒の存在下に液相または気-液相で両物質間のエステル交換反応を行

わせると同時に、製造される芳香族カーボネートまたは芳香族カーボネート混合物を含む高沸点反応混合物を該蒸留塔の下部から液状で抜き出し、一方生成する副生物を含む低沸点反応混合物を蒸留によって該連続多段蒸留塔の上部からガス状で連続的に抜き出すことを含む上記 3 記載の連続的芳香族カーボネート類の製法。

5. 上記 1、2、3 及び 4 に記載の芳香族カーボネートの製法で製造された、一般式 (1) で表されるカーボネートエーテルの含量が 10 質量 ppm 以下であることを特徴とする芳香族カーボネート。

6. 上記 1、2、3、および 4 に記載の芳香族カーボネート類の製法の何れかで製造された芳香族カーボネートおよび/または上記 5 の芳香族カーボネートを用いてエステル交換法により製造されることを特徴とする芳香族ポリカーボネート。

【発明の効果】

【0014】

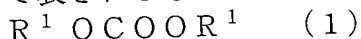
本発明により、芳香族カーボネートの反応性に悪影響を及ぼす特定のカーボネートエーテルを系内から分離できるので、系内の該カーボネートエーテル濃度を一定の値以下に保つことが可能となり、純度が高く反応性の高い芳香族カーボネートを製造することができ、したがって、エステル交換法ポリカーボネートの原料として好適に使用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、本発明について具体的に説明する。

本発明で出発物質として用いられているジアルキルカーボネートとは、下記一般式 (1) で表されるものである。



ここで、 R^1 は炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 3～10 の脂環族基、炭素数 6～10 のアラルキル基を表す。このような R^1 としては、例えばメチル、エチル、プロピル (各異性体)、アリル、ブチル (各異性体)、ブテニル (各異性体)、ペンチル (各異性体)、ヘキシル (各異性体)、ヘプチル (各異性体)、オクチル (各異性体)、ノニル (各異性体)、デシル (各異性体)、シクロヘキシルメチル等のアルキル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル等の脂環族基；ベンジル、フェネチル (各異性体)、フェニルプロピル (各異性体)、フェニルブチル (各異性体)、メチルベンジル (各異性体) 等のアラルキル基が挙げられる。なお、これらのアルキル基、脂環族基、アラルキル基において、他の置換基、例えば低級アルキル基、低級アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン等で置換されていてもよいし、不飽和結合を有していてもよい。

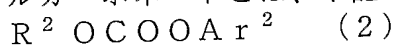
【0016】

このような R^1 を有するジアルキルカーボネートとしては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート (各異性体)、ジアリルカーボネート、ジブテニルカーボネート (各異性体)、ジブチルカーボネート (各異性体)、ジペンチルカーボネート (各異性体)、ジヘキシルカーボネート (各異性体)、ジヘキシルカーボネート (各異性体)、ジオクチルカーボネート (各異性体)、ジノニルカーボネート (各異性体)、ジデシルカーボネート (各異性体)、ジシクロペンチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート、ジシクロヘプチルカーボネート、ジベンジルカーボネート、ジフェネチルカーボネート (各異性体)、ジ (フェニルプロピル) カーボネート (各異性体)、ジ (フェニルブチル) カーボネート (各異性体)、ジ (クロロベンジル) カーボネート (各異性体)、ジ (メトキシベンジル) カーボネート (各異性体)、ジ (メトキシメチル) カーボネート、ジ (メトキシエチル) カーボネート (各異性体)、ジ (クロロエチル) カーボネート (各異性体)、ジ (シアノエチル) カーボネート (各異性体) 等が挙げられる。

【0017】

これらのジアルキルカーボネートの中で、本発明において好ましく用いられるのは、R

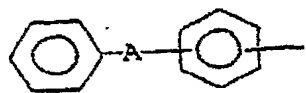
¹ が炭素数4以下のアルキル基からなるジアルキルカーボネートであり、特に好ましいのはジメチルカーボネートである。また、本発明で出発物質として用いられるアルキルアールカーボネートとは、下記一般式(2)で表されるものである。



ここで R^2 は R^1 と同じでも異なってもよく、炭素数1~10のアルキル基、炭素数3~10の脂環族基、炭素数6~10のアラルキル基を表し、 Ar^2 は炭素数5~30の芳香族基を表す。このような R^2 としては、前記の R^1 に例示したものと同様な基が挙げられる。また Ar^2 としては、例えば、フェニル、トリル(各異性体)、キシリル(各異性体)、トリメチルフェニル(各異性体)、テトラメチルフェニル(各異性体)、エチルフェニル(各異性体)、プロピルフェニル(各異性体)、ブチルフェニル(各異性体)、ジエチルフェニル(各異性体)、メチルエチルフェニル(各異性体)、ペンチルフェニル(各異性体)、ヘキシルフェニル(各異性体)、シクロヘキシルフェニル(各異性体)、等の、フェニル基及び各種アルキルフェニル基類；メトキシフェニル(各異性体)、エトキシフェニル(各異性体)、ブトキシフェニル(各異性体)等の各種アルコキシフェニル基類；フルオロフェニル(各異性体)、クロロフェニル(各異性体)、ブromoフェニル(各異性体)、クロロ(メチル)フェニル(各異性体)、ジクロロフェニル(各異性体)等の各種ハロゲン化フェニル基類；下記一般式(1)で示される各種置換フェニル基類；

【0018】

【化1】

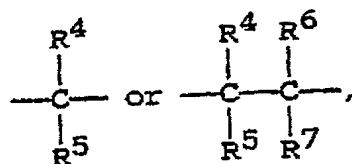


【0019】

(ただし、Aは単なる結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 等の2価の基、下記化2に示されるアルキレン基もしくは置換アルキレン基、または下記化3に示されるシクロアルキレン基を表し、また、芳香環は低級アルキル基、低級アルコキシ基、エステル基、ヒドロキシ基、ニトロ基、ハロゲン、シアノ基等の置換基によって置換されていてもよい。)

【0020】

【化2】



【0021】

(ここで R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 の各々は独立に水素原子、低級アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基であって、場合により、ハロゲン原子、アルコキシ基で置換されていてもよい。)

【0022】

【化3】



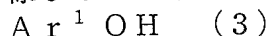
【0023】

(ここで k は 3 ~ 11 の整数であって、水素原子は低級アルキル基、アリール基ハロゲン原子等で置換されていてもよい) ナフチル (各異性体)、メチルナフチル (各異性体)、ジメチルナフチル (各異性体)、クロロナフチル (各異性体)、メトキシナフチル (各異性体)、シアロナフチル (各異性体) 等のナフチル基及び各種置換ナフチル基類; ピリジン (各異性体)、クマリル (各異性体)、キノリル (各異性体)、メチルピリジル (各異性体)、クロルピリジル (各異性体)、メチルクマリル (各異性体)、メチルキノリル (各異性体) 等の置換及び無置換の各種ヘテロ芳香族基類等が挙げられる。このような R^2 および Ar^2 を有するアルキルアリールカーボネートとしては、例えば、メチルフェニルカーボネート、エチルフェニルカーボネート、プロピルフェニルカーボネート (各異性体)、アリルフェニルカーボネート、ブチルフェニルカーボネート (各異性体)、ペンチルフェニルカーボネート (各異性体)、ヘキシルフェニルカーボネート (各異性体)、ノチルフェニルカーボネート (各異性体)、オクチルトリルカーボネート (各異性体)、ノニル (エチルフェニル) カーボネート (各異性体)、デシル (ブチルフェニル) カーボネート (各異性体)、メチルトリルカーボネート (各異性体)、エチルトリルカーボネート (各異性体)、プロピルトリルカーボネート (各異性体)、ブチルトリルカーボネート (各異性体)、アリルトリルカーボネート (各異性体)、メチルキシリルカーボネート (各異性体)、メチル (トリメチルフェニル) カーボネート (各異性体)、メチル (クロロフェニル) カーボネート (各異性体)、メチル (ニトロフェニル) カーボネート (各異性体)、メチル (メトキシフェニル) カーボネート (各異性体)、メチルクミルカーボネート (各異性体)、メチル (ナフチル) カーボネート (各異性体)、メチル (ピリジル) カーボネート (各異性体)、エチルクミルカーボネート (各異性体)、メチル (ベンゾイルフェニル) カーボネート (各異性体)、エチルキシリルカーボネート (各異性体)、ベンジルキシリルカーボネート等が挙げられる。

【0024】

これらのアルキルアリールカーボネートの中で、 R^2 が炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、 Ar^2 が炭素数 6 ~ 10 の芳香族基であるものが好ましく用いられ、さらに特に好ましいのはメチルフェニルカーボネートである。本発明の出発物質は、上記一般式 (1) で表されるジアルキルカーボネート、一般式 (2) で表されるアルキルアリールカーボネート及びこれらの混合物よりなる群から選ばれる。

本発明で反応物質として用いられる芳香族モノヒドロキシ化合物とは、下記一般式 (3) で表されるものであり、芳香族基に直接ヒドロキシ基が結合しているものであれば、どのようなものであってもよい。



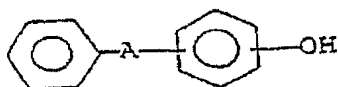
【0025】

ここで Ar^1 は Ar^2 と同じでも異なってもよく、炭素数 5 ~ 30 の芳香族基を表す。このような Ar^1 としては上記の Ar^2 に例示したものと同様なものが挙げられる。このような Ar^1 を有する芳香族モノヒドロキシ化合物としては、例えば、フェノール、クレゾール (各異性体)、キシレノール (各異性体)、トリメチルフェノール (各異性体)、テトラメチルフェノール (各異性体)、エチルフェノール (各異性体)、プロピルフェノール (各異性体)、ブチルフェノール (各異性体)、ジエチルフェノール (各異性体)、メチルエチルフェノール (各異性体)、メチルプロピルフェノール (各異性体)、ジプロピルフェノール (各異性体)、メチルブチルフェノール (各異性体)、ペンチルフェ

ノール（各異性体）、ヘキシルフェノール（各異性体）、シクロヘキシルフェノール（各異性体）等の各種アルキルフェノール類；メトキシフェノール（各異性体）、エトキシフェノール（各異性体）等の各種アルコキシフェノール類；一般式（8）で表される各種置換フェノール類；

【0026】

【化4】



【0027】

（ここで、Aは前記の通りの基である。）ナフトール（各異性体）及び各種置換ナフトール類；ヒドロキシピリジン（各異性体）、ヒドロキシクマリン（各異性体）、ヒドロキシキノリン（各異性体）等のヘテロ芳香族モノヒドロキシ化合物類等が用いられる。これらの芳香族モノヒドロキシ化合物の中で、本発明において好ましく用いられるのは、 Ar^1 が炭素数6から10の芳香族基からなる芳香族モノヒドロキシ化合物であり、特に好ましいのはフェノールである。

【0028】

また、本発明で反応物質として用いられるアルキルアリールカーボネートとは、下記一般式（4）で表されるものである。



（ここで R^3 は R^1 、 R^2 と同じでも異なってもよく、炭素数1～10のアルキル基、炭素数3～10の脂環族基、炭素数6～10のアラルキル基を表し、 Ar^3 は Ar^1 、 Ar^2 と同じでも異なってもよく、炭素数5～30の芳香族基を表す。このような R^3 としては、前記の R^1 に例示したものと同様な基が挙げられ、また Ar^3 としては、前記の Ar^2 に例示したものと同様なものが挙げられる。）

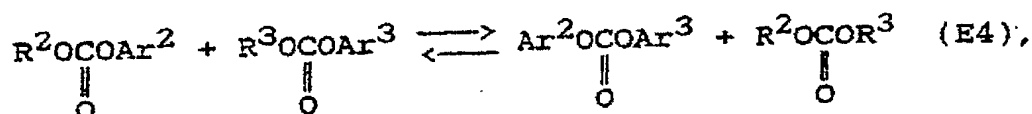
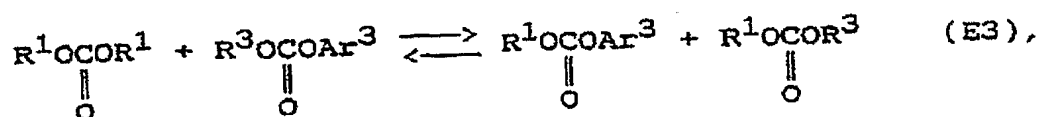
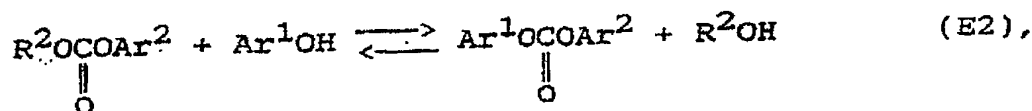
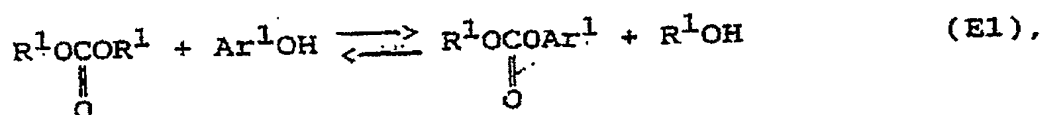
このような R^3 および Ar^3 を有するアルキルアリールカーボネートとしては、前記の一般式（2）の場合に例示したものと同様なものが挙げられる。これらのアルキルアリールカーボネートの中で、 R^3 が炭素数1～4のアルキル基であり、 Ar^3 が炭素数6～10の芳香族基であるものが好ましく用いられ、さらに特に好ましいのはメチルフェニルカーボネートである。

【0029】

本発明の反応物質は、上記一般式（3）で表される芳香族モノヒドロキシ化合物、一般式（4）で表されるアルキルアリールカーボネート及びこれらの混合物よりなる群から選ばれる。本発明の、金属含有触媒の存在下、出発物質と反応物質とを反応させて、芳香族カーボネートまたは芳香族カーボネート混合物を製造する方法に含包されるエステル交換反応は下記化5に示される反応式（E1）、（E2）、（E3）、（E4）で代表される。

【0030】

【化5】



【0031】

(ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 および Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 は上記に定義した通りである。

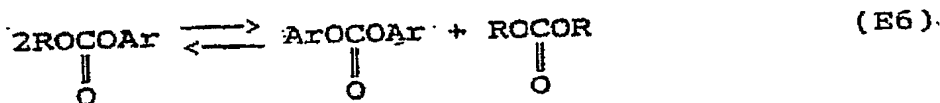
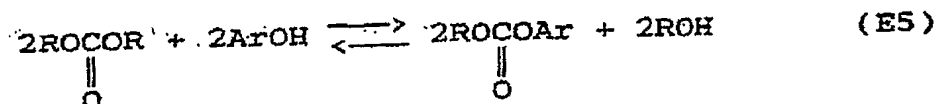
。反応式 (E4) において各 Ar は独立に Ar^2 または Ar^3 を示し、各 R は独立に R^2 または R^3 を表す。反応式 (E4) において $\text{R}^2 = \text{R}^3$ 、 $\text{Ar}^2 = \text{Ar}^3$ の場合、反応は同一種分子間エステル交換反応であって、通常不均化反応とも称される。) 本発明の方法により、反応式 (E1)、(E2)、(E3) 及び (E4) の各反応を行う場合、出発物質のジアルキルカーボネートおよびアルキルアリアルカーボネートは、それぞれ1種でもよいし、2種以上混合して用いてもよい。また反応物質の芳香族モノヒドロキシ化合物およびアルキルアリアルカーボネートも、それぞれ1種でもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

【0032】

なお、反応式 (E4) で表されるエステル交換反応において $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}$ 、 $\text{Ar}^2 = \text{Ar}^3 = \text{Ar}$ である場合は、1種類のアルキルアリアルカーボネートの同一種分子間エステル交換反応によりジアリアルカーボネートとジアルキルカーボネートが得られることになり、好ましい方法である。さらに、反応式 (E1) および反応式 (E4) において、 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}$ 、 $\text{Ar}^1 = \text{Ar}^2 = \text{Ar}^3 = \text{Ar}$ である場合は、反応式 (E1) で表される反応と反応式 (E4) で表される反応とを組み合わせることによって、下記化22に示される反応式 (E5) 及び反応式 (E6) で表されるようにジアルキルカーボネートと芳香族モノヒドロキシ化合物から、アルキルアリアルカーボネートを經由してジアリアルカーボネートが得られることになり、本発明の特に好ましい実施態様といえる。

【0033】

【化6】



【0034】

反応式 (E6) で表される反応で副生してくるジアルキルカーボネートを反応式 (E5) で表される反応の原料として再循環すれば、結果的には1モルのジアルキルカーボネートと2モルの芳香族モノヒドロキシ化合物から、1モルのジアリールカーボネートと2モルの脂肪族アルコールが得られることになる。上記反応式 (E5) において、 $\text{R}=\text{CH}_3$ 、 $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$ の場合、最も簡単なジアルキルカーボネートであるジメチルカーボネートとフェノールから、ポリカーボネートや、イソシアネートの原料として重要なジフェニルカーボネートが得られるため、特に重要である。

本発明で使用される金属含有触媒とは、前記反応式 (E1) ~ 反応式 (E4) の反応を促進する金属含有触媒であり、例えば下記の化合物から選択される。

【0035】

<鉛化合物> PbO 、 PbO_2 、 Pb_3O_4 等の酸化鉛類； PbS 、 Pb_2S 等の硫化鉛類； $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Pb}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$ 等の水酸化鉛類； Na_2PbO_2 、 K_2PbO_2 、 NaHPbO_2 、 KHPbO_2 等の亜ナマリ酸塩類； Na_2PbO_3 、 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PbO}_4$ 、 K_2PbO_3 、 $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ 、 K_4PbO_4 、 Ca_2PbO_4 、 CaPbO_3 等の鉛酸塩類； PbCO_3 、 $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ 等の鉛の炭酸塩及びその塩基性塩類； $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_4$ 、 $\text{Pb}(\text{OCOC}_3\text{H}_7)_2 \cdot \text{PbO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 等の有機酸の鉛塩及びその炭酸塩や塩基性塩類； Bu_4Pb 、 Ph_4Pb 、 Bu_3PbCl 、 Ph_3PbBr 、 Ph_3Pb (又は Ph_6Pb_2)、 Bu_3PbOH 、 Ph_3PbO 等の有機鉛化合物類 (Bu はブチル基、 Ph はフェニル基を示す。)； $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})\text{Pb}(\text{OPh})$ 、 $\text{Pb}(\text{OPh})_2$ 等のアルコキシ鉛類、アリールオキシ鉛類； $\text{Pb}-\text{Na}$ 、 $\text{Pb}-\text{Ca}$ 、 $\text{Pb}-\text{Ba}$ 、 $\text{Pb}-\text{Sn}$ 、 $\text{Pb}-\text{Sb}$ 等の鉛の合金類；ホウエン鉱、センアエン鉱等の鉛鉱物類、及びこれらの鉛化合物の水和物；<銅族金属の化合物> CuCl 、 CuCl_2 、 CuBr 、 CuBr_2 、 CuI 、 CuI_2 、 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 、オレフィン酸銅、 Bu_2Cu 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Cu}$ 、 AgNO_3 、 AgBr 、ピクリン酸銀、 $\text{AgC}_6\text{H}_6\text{ClO}_4$ 、 $[\text{AuC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3]_n$ 、 $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_8)\text{Cl}]_4$ 等の銅族金属の塩及び錯体 (acac はアセチルアセトンキレート配位子を表す。)；<アルカリ金属の錯体> $\text{Li}(\text{acac})$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ 等のアルカリ金属の錯体；<亜鉛の錯体> $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 等の亜鉛の錯体；<カドミウムの錯体> $\text{Cd}(\text{acac})_2$ 等のカドミウムの錯体；<鉄族金属の化合物> $\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{CO})_5$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{CO})_3$ 、 $\text{Co}(\text{メシチレン})_2$ (PEt_2Ph) $_2$ 、 $\text{CoC}_5\text{F}_5(\text{CO})_7$ 、 $\text{Ni}-\pi-\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$ 、フェロセン等の鉄族金属の錯体；<ジルコニウム錯体> $\text{Zr}(\text{acac})_4$ 、ジルコノセン等のジルコニウムの錯体；<ルイス酸類化合物> AlX_3 、 TiX_3 、 TiX_4 、 VOX_3 、 VX_5 、 ZnX_2 、 FeX_3 、 SnX_4 (ここで X はハロゲン、アセトキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基である。)等のルイス酸及びルイス酸を発生する遷移金属化合物；<有機スズ化合物> $(\text{CH}_3)_3\text{SnOCO}$

CH_3 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOCOC}_6\text{H}_5$ 、 $\text{Bu}_3\text{SnOCOCH}_3$ 、 $\text{Ph}_3\text{SnOCH}_3$ 、 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})_2$ 、 $\text{Ph}_3\text{SnOCH}_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOPh}$ 、 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OPh})_2$ 、 $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOH}$ 、 Ph_3SnOH 、 Bu_2SnO 、 $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{SnO}$ 、 Bu_2SnCl_2 、 $\text{BuSnO}(\text{OH})$ 等の有機スズ化合物；等が用いられる。

【0036】

もちろん、これらの触媒成分が反応系中に存在する有機化合物、例えば、脂肪族アルコール類、芳香族モノヒドロキシ化合物類、アルキルアリアルカーボネート類、ジアリアルカーボネート類、ジアルキルカーボネート類等と反応したものであっても良いし、反応に先立って原料や生成物で加熱処理されたものであってもよい。

これらの金属含有触媒は、反応条件において反応液への溶解度の高いものであることが好ましい。好ましい金属含有触媒としては、 PbO 、 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Pb}(\text{OPh})_2$ ； TiCl_4 、 $\text{Ti}(\text{OPh})_4$ ； SnCl_4 、 $\text{Sn}(\text{OPh})_4$ 、 Bu_2SnO 、 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OPh})_2$ ； FeCl_3 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OPh})_3$ 等、又はこれらをフェノール又は反応液等で処理したもの等が挙げられる。

【0037】

本発明において、エステル交換反応の反応器の形式に特に制限はなく、攪拌槽方式、多段攪拌槽方式、多段蒸留塔を用いる方式、及びこれらを組み合わせた方式等、公知の種々の方法が用いられる。これらの反応器はバッチ式、連続式のいずれでも使用できる。平衡を生成系側に効率的にずらすという点で、多段蒸留塔を用いる方法が好ましく、多段蒸留塔を用いた連続法が特に好ましい。多段蒸留塔とは、蒸留の理論段数が2段以上の多段を有する蒸留塔であって、連続蒸留が可能なものであるならばどのようなものであってもよい。このような多段蒸留塔としては、例えば泡鍾トレイ、多孔板トレイ、バルブトレイ、向流トレイ等のトレイを使用した棚段塔方式のものや、ラシヒリング、レッシングリング、ポールリング、ベルルサドル、インタロックサドル、デイクソンパッキング、マクマホンパッキング、ヘリパック、スルザーパッキング、メラパック等の各種充填物を充填した充填塔方式のものなど、通常多段蒸留塔として用いられるものならばどのようなものでも使用することができる。さらには、棚段部分と充填物の充填された部分とをあわせもつ棚段-充填混合塔方式のものも好ましく用いられる。多段蒸留塔を用いて連続法を実施する場合、出発物質と反応物質とを連続多段蒸留塔内に連続的に供給し、該蒸留塔内において金属含有触媒の存在下に液相または気-液相で両物質間のエステル交換反応を行わせると同時に、製造される芳香族カーボネートまたは芳香族カーボネート混合物を含む高沸点反応混合物を該蒸留塔の下部から液状で抜き出し、一方生成する副生物を含む低沸点反応混合物を蒸留によって該蒸留塔の上部からガス状で連続的に抜き出すことにより芳香族カーボネート類が製造される。

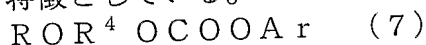
【0038】

本発明で用いる触媒の量は、使用する触媒の種類、原料の種類やその量比、反応温度並びに反応圧力などの反応条件の違いによっても異なるが、原料の合計質量に対する割合で表して、通常0.0001～30質量%で使用される。本発明で行われるエステル交換反応の反応時間（連続法の場合は滞留時間）に、特に制限はなく通常0.001～50時間、好ましくは0.01～10時間、より好ましくは0.05～5時間である。

反応温度は、用いる原料化合物の種類によって異なるが、通常50～350℃、好ましくは100～280℃の範囲で行われる。また反応圧力は、用いる原料化合物の種類や反応温度などにより異なるが、減圧、常圧、加圧のいずれであってもよく、通常0.1～2.0×10⁷ Paの範囲で行われる。本発明においては、必ずしも反応溶媒を使用する必要はないが、反応操作を容易にする等の目的で適当な不活性溶媒、例えば、エーテル類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化芳香族炭化水素類等を反応溶媒として用いることができる。

【0039】

本発明では、下記一般式 (7) で表されるカーボネートエーテルの分離工程を含むことを特徴としている。



[式中、 R^4 は置換されていないかまたは炭素数 1～10 のアルキル基及び炭素数 6～10 のアリール基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 つの置換基によって置換されている 2 価基 $-(CH_2)_m-$ (m 及び n は 2～4 の整数) を表し、 R および Ar は一般式 (5) および (6) 記載のとおり。]

R^4 の具体例として、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-CHPhCH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 等を挙げるができる。

本発明のカーボネートエーテルの具体例としては、 $CH_3OCH_2CH_2OCOOPh$ 、 $CH_3CH_2OCH_2CH_2OCOOPh$ 、 $CH_3OCH(CH_3)CH_2OCOOPh$ 、 $CH_3OCH_2CH_2CH_2OCOOPh$ 、 $CH_3OCH_2CH_2CH_2CH_2OCOOPh$ 等を挙げるができる。

【0040】

芳香族カーボネートの製造法においてカーボネートエーテルが系内に存在するのは下記理由によるものと考えられる。

(A) エステル交換反応で芳香族カーボネートを製造する際の原料中にカーボネートエーテルが不純物として存在する。

(B) エステル交換反応で芳香族カーボネートを製造する際の原料中にカーボネートエーテルの前駆体が不純物として存在し、系中でカーボネートエーテルへ転化する。例えば、原料であるジアルキルカーボネートの不純物として下記一般式 (8)



[式中、 R および R^4 は一般式 (5) および (7) 記載のとおり。]
で示される不純物を含有している場合、系中で芳香族モノヒドロキシ化合物、アルキルアリールカーボネート、またはジアリールカーボネートと反応することにより本発明のカーボネートエーテルへ転化するものと推定される。

【0041】

本発明で製造される芳香族カーボネートに不純物として含まれる、一般式 (7) で表されるカーボネートエーテルの含量は通常 30 質量 ppm 以下、好ましくは 10 質量 ppm 以下、より好ましくは 3 ppm 以下、さらに好ましくは 1 ppm 以下である。

本発明で「系内」とは、製造装置を構成する、反応器、分離・精製機器、加熱器、冷却器、配管等の内部を示す。

本発明で用いる分離は、本発明のカーボネートエーテルを系内から分離除去できる方法であれば、どのような方法でも用いることができる。例えば、気-液分離、気-固分離、気-固液混相分離等の気-凝集相分離；沈降分離、遠心分離、濾過分離等の固-液分離；蒸留分離；抽出分離；吸着分離などが挙げられ、好ましくは蒸留分離、吸着分離などが用いられ、さらに好ましくは蒸留分離が用いられる。

【0042】

また、これらの分離方法はそれぞれ単独で用いることもできるし、2 種類以上の分離方法を組み合わせて同時にまたは逐次的に用いることもできる。

本発明の好ましい態様として、エステル交換法芳香族ポリカーボネートに、本発明の方法で精製したジアリールカーボネートを利用することが挙げられる。エステル交換法で芳香族ポリカーボネートを製造するにあたり、本発明の方法で製造されたジアリールカーボネートを用いることにより、高い重合速度で重合することが可能となる。また、芳香族ジヒドロキシ化合物と本発明の方法で精製されたジアリールカーボネートから得られるエステル交換法芳香族ポリカーボネートは着色がなく高品質である。

本発明の方法を達成する装置の材質に特に制限はないが、通常ステンレススチールやグラスライニング等から選ばれる。

【実施例】

【0043】

以下、実施例を挙げ本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

なお、触媒濃度はICP（高周波誘導結合型プラズマ発光分析計）を用いて分析した。液中の有機成分濃度は、ガスクロマトグラフを用いて分析した。

芳香族ポリカーボネートの数平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した。濃度は全て質量濃度で表した。

【0044】

【実施例1】

<触媒の調整>フェノール（以下、しばしばPhOHと称す。）40kgと一酸化鉛8kgを180℃で10時間加熱し、生成する水をフェノールと共に留去することにより触媒Aを調製した。

<芳香族カーボネートの製造>触媒Aを用い、図1に示した装置を用いて、ジフェニルカーボネートを製造した。段数40のシーブトレイを装着した塔高12m塔径8インチの棚段塔からなる連続多段蒸留塔1の塔頂2から0.5mの位置へジメチルカーボネート（カーボネートエーテルの前駆体である $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOOCH}_3$ を58質量ppm含有する）、フェノール、及びメチルフェニルカーボネートからなる混合物を導管3から予熱器4及び導管5を経て液状で連続的に31kg/hrで供給し、連続多段蒸留塔1内を流下させることによって反応を行った。上記混合物の各成分は、運転時の導管5における液（導管5の液は、蒸発器14から回収される導管19の液と、連続多段蒸留塔101から回収される導管129の液、導管3から導入する上記混合物が集合して形成される）の組成が、ジメチルカーボネート49.9質量%、フェノール44.7質量%、メチルフェニルカーボネート4.9質量%になるような量を用いた。連続多段蒸留塔1の塔底6には、導管7より蒸発器8に導入してガス状にしたジメチルカーボネート（カーボネートエーテルの前駆体である $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOOCH}_3$ を58質量ppm含有する）を導管9を経て55kg/hrで供給した。なお触媒Aは、導管13におけるPb濃度が0.042質量%になるような量を触媒導入の為の導管224より供給した〔上記Pb濃度は導管13上に設けたサンプリングノズル（図示しない）より抜き出した反応混合物を用いて測定することができる。〕。

【0045】

連続多段蒸留塔1の塔底温度は203℃、塔頂圧力は $7.4 \times 10^5 \text{ Pa}$ であった。なお、連続多段蒸留塔1は、断熱材で保温されており、一部をヒーター（図示しない）で加熱した。塔頂2より留出するガスを導管10を経て、凝縮器11で凝縮させて導管12より55kg/hrで連続的に抜き出した。塔底6から31kg/hrで連続的に抜き出した反応混合物は導管13を経て蒸発器14へ導入された。蒸発器14では触媒等を含む濃縮液が形成された。この濃縮液の一部を導管15及び導管16からリボイラー17及び導管18を経て蒸発器14に循環した。濃縮液の残りを、蒸発器14から導管15、導管19及び導管3を経て再び連続多段蒸留塔1へ1kg/hrで供給した。一方、蒸発器14の蒸発物を導管21を経て、段数20のシーブトレイを装着した塔高6m塔径10インチの棚段塔からなる連続多段蒸留塔101に、塔頂102から2.0mの位置に供給し、連続多段蒸留塔101内で反応を行った。導管105の混合物（導管105の混合物は、導管21の蒸発物と蒸発器114から回収される導管119の液が集合して形成される。）の組成は、DMC：43.1質量%、PhOH：24.5質量%、MPC：27.1質量%、DPC：4.5質量%であった。なお触媒は、導管113におけるPb濃度が0.16質量%になるような量を導管124より供給した。〔上記Pb濃度は導管113上に設けたサンプリングノズル（図示しない）より抜き出した反応混合物を用いて測定することができる。〕

【0046】

連続多段蒸留塔101の塔底温度は198℃、塔頂圧力は $3.7 \times 10^4 \text{ Pa}$ であった

。塔頂102より留出するガスを導管125を経て凝縮器126で凝縮させて、一部は導管128より塔頂102にリサイクルさせ、残りの凝縮液は導管127及び導管129より予熱器4、導管5を経て、連続多段蒸留塔1に再循環させた。導管129から、連続多段蒸留塔1へのリサイクルを開始させてからは、導管5の液組成が上述の組成になるように、導管3からフェノールを新たに供給した。

連続多段蒸留塔101の塔底106の反応混合物の一部を、導管130からリボイラー131及び導管132を経て塔底106に再循環させ、残りの反応混合物を導管113から8.8 kg/h rで蒸発器114へ供給させた。蒸発器114では触媒、及び高沸物質を含む濃縮液が形成された。この濃縮液の一部を導管115及び導管116からリボイラー117及び導管118を経て蒸発器114に循環させた。濃縮液の残りを、蒸発器114から導管115、導管119及び導管105を経て再び連続多段蒸留塔101へ2 kg/h rで供給させた。

【0047】

蒸発器114の蒸発物を導管121を経て、段数20のシブトレイを装着した塔頂6 m塔径6インチの棚段塔からなる連続多段蒸留塔201に、塔頂202から2.0 mの位置に供給し、連続多段蒸留塔201でジフェニルカーボネートを分離した。連続多段蒸留塔201の塔底温度は184℃、塔頂圧力は 2×10^3 Paであった。塔頂202より留出するガスを導管225を経て凝縮器226で凝縮させて、一部は導管228より塔頂202にリサイクルさせ、残りの凝縮液は導管227及び導管229より、連続多段蒸留塔101に再循環させ、その一部を導管229に設けられたノズル229Aより0.05 kg/h rの量で抜き出した。塔頂202から4 mの位置に設けられた導管233から抜き出されたガスを凝縮器234で凝縮させ、得られた液を導管235から6.7 kg/h rで抜き出した。

定常状態になった時点で分析したところ、導管229Aの液はカーボネートエーテル $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOPh}$ を9.2質量%含有していた。また、導管235の液組成は99.99%以上がジフェニルカーボネートであり、カーボネートエーテル $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOPh}$ の濃度は5質量ppmであった。

【0048】

[比較例1]

ノズル229Aから抜き出しを行なわなかったことのほかは実施例1と同様の方法でジフェニルカーボネートを製造した。定常状態になった時点で分析したところ、導管235の液組成は99.9%以上がジフェニルカーボネートであり、カーボネートエーテル $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOPh}$ の濃度は68質量ppmであった。この結果は、実施例1において連続多段蒸留塔201のカーボネートエーテルを含む塔頂液の一部を抜き出すことにより、得られるジフェニルカーボネートの純度が向上したことを示す。

【0049】

[実施例2]

図2に示した装置を用い、下記に述べるほかは実施例1と同様の方法でジフェニルカーボネートを製造した。すなわち、導管229から抜き出される連続多段蒸留塔201の塔頂液を0.10 kg/h rの流量で導管305を経て、デイクソン3mm充填物を充填した塔頂2 m塔径2インチの充填塔からなる連続多段蒸留塔301に、塔頂302から0.8 mの位置に供給し、連続多段蒸留塔301でエーテルカーボネートを抜き出した。連続多段蒸留塔301の塔底温度は204℃、塔頂圧力は 1.5×10^2 Paであった。塔頂302より留出するガスを導管325を経て凝縮器326で凝縮させて、一部は導管328より塔頂302にリサイクルさせ、残りの凝縮液は導管327及び導管329より、導管229Cを経て連続多段蒸留塔101に流量0.05 kg/h rで再循環させた。塔頂302から1.2 mの位置に設けられた導管333から抜き出されたガスを凝縮器334で凝縮させ、得られた液を導管335から0.029 kg/h rで抜き出した。

連続多段蒸留塔301の塔底306の液の一部を、導管330からリボイラー331及び導管332を経て塔底306に再循環させ、残りの液を導管313から導管305を経

て 0.021 kg/h r で連続多段蒸留塔 201 へ供給させた。

定常状態になった時点で分析したところ、導管 335 の液はカーボネートエーテル $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOOPh}$ を 16 質量% 含有していた。また、導管 235 の液組成は 99.99% 以上がジフェニルカーボネートであり、カーボネートエーテル $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOOPh}$ は検出されなかった。

【0050】

[比較例 2]

導管 335 から抜き出しを行なわなかったことのほかは実施例 2 と同様の方法でジフェニルカーボネートを製造した。定常状態になった時点で分析したところ、導管 235 の液組成は 99.9% 以上がジフェニルカーボネートであり、カーボネートエーテル $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOOPh}$ の濃度は 67 質量 ppm であった。この結果は、実施例 2 において連続多段蒸留塔 301 を用いてカーボネートエーテルを抜き出すことにより、得られるジフェニルカーボネートの純度が向上したことを示す。

【0051】

[実施例 3]

導管 335 からの抜き出し量を 0.02 kg/h r としたほかは実施例 2 と同様の方法でジフェニルカーボネートを製造した。定常状態になった時点で分析したところ、導管 235 の液組成は 99.99% 以上がジフェニルカーボネートであり、カーボネートエーテル $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOOPh}$ を 1 質量 ppm 含有していた。

【0052】

[実施例 4]

導管 335 からの抜き出し量を 0.015 kg/h r としたほかは実施例 2 と同様の方法でジフェニルカーボネートを製造した。定常状態になった時点で分析したところ、導管 235 の液組成は 99.99% 以上がジフェニルカーボネートであり、カーボネートエーテル $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOOPh}$ を 2.5 質量 ppm 含有していた。

【0053】

[実施例 5]

実施例 2 で得たジフェニルカーボネート（カーボネートエーテル $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOOPh}$ は検出されない）235 g とビスフェノール A 228 g を攪拌装置を備えた真空反応装置に入れ、窒素ガスで置換しながら 180℃ から 220℃ まで徐々に温度を上げながら攪拌した。ついで密閉し、100 rpm で攪拌しながら 8000 Pa で 30 分間、4000 Pa で 90 分間重合させた。その後、270℃ まで昇温し、70 Pa で 1 時間重合させた。得られた芳香族ポリカーボネートのカラーは無色透明で良好であり、数平均分子量は 11500 であった。

【0054】

[比較例 3]

比較例 2 で得たジフェニルカーボネート（カーボネートエーテル $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOOPh}$ を 67 質量 ppm 含有）を用いる他は実施例 5 と全く同様に芳香族ポリカーボネートを製造した。得られた芳香族ポリカーボネートは黄色着色しており、数平均分子量は 7500 であった。

【0055】

[実施例 6]

実施例 3 で得たジフェニルカーボネート（カーボネートエーテル $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOOPh}$ を 1 質量 ppm 含有）を用いる他は実施例 5 と全く同様に芳香族ポリカーボネートを製造した。得られた芳香族ポリカーボネートのカラーは無色透明で良好であり、数平均分子量は 11000 であった。

【0056】

[実施例 7]

実施例 4 で得たジフェニルカーボネート（カーボネートエーテル $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOOPh}$ を 2.5 質量 ppm 含有）を用いる他は実施例 5 と全く同様に芳香族ポリカ

ーボネートを製造した。得られた芳香族ポリカーボネートのカラーは無色透明で良好であり、数平均分子量は10500であった。

【0057】

【実施例8】

実施例1で得たジフェニルカーボネート（カーボネートエーテル $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOPh}$ を5質量ppm含有）を用いる他は実施例5と全く同様に芳香族ポリカーボネートを製造した。得られた芳香族ポリカーボネートのカラーは無色透明で良好であり、数平均分子量は9500であった。

【産業上の利用可能性】

【0058】

本発明は、芳香族カーボネート類の製造法に関する。さらに詳しくは、ジアルキルカーボネート、アルキルアリールカーボネート及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる出発物質と、芳香族モノヒドロキシ化合物、アルキルアリールカーボネート及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる反応物質とを触媒の存在下にエステル交換反応に付し、純度が高く、エステル交換法ポリカーボネートの原料として反応性の高い芳香族カーボネートを製造する方法に好適である。

【図面の簡単な説明】

【0059】

【図1】 本発明を実施するプロセスの一例である。

【図2】 本発明を実施するプロセスの一例である。

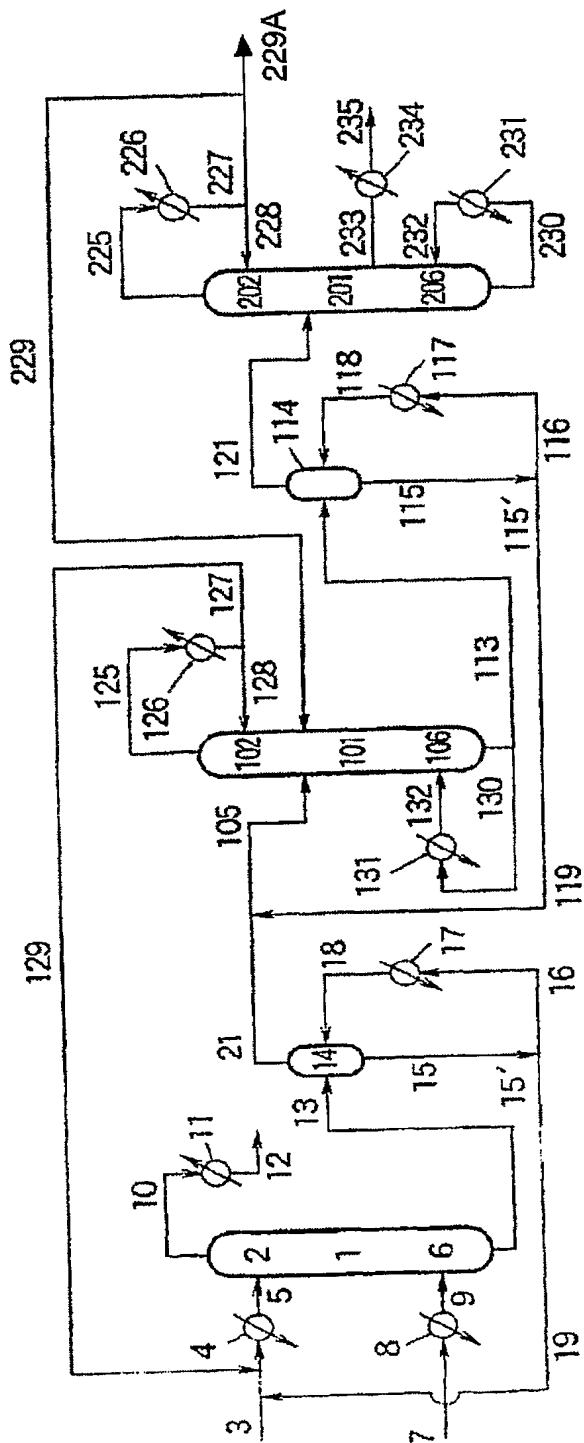
【符号の説明】

【0060】

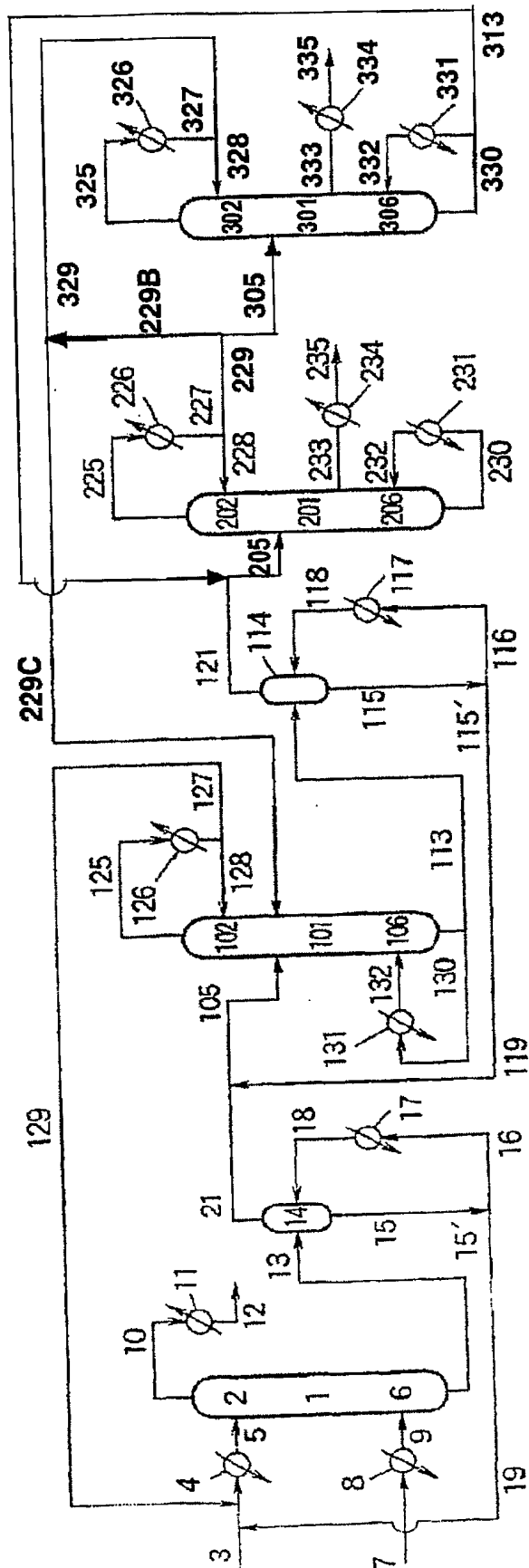
- 1、101、201、301 連続多段蒸留塔
- 2、102、202、302 連続多段蒸留塔の塔頂部
- 3、5、7、9、10、12、13、15、15'、16、18、19、21、105、113、115、115'、116、118、119、121、125、127、128、129、130、132、205、224、225、227、228、229、230、232、233、235、305、325、327、328、330、332、333、335、313、329、229A、229B、229C 導管
- 4 予熱器
- 6、106、206、306 連続多段蒸留塔の塔底
- 8 蒸発器
- 11、127、226、234、326、334 凝縮器
- 14、114 蒸発缶
- 17、117、231、331 リボイラー

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】

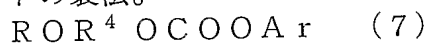


【書類名】要約書

【要約】

【課題】純度が高く、エステル交換法ポリカーボネートの原料として反応性の高い芳香族カーボネートを製造すること。

【解決手段】芳香族カーボネートをエステル交換反応で製造するに当たり、下記一般式（7）で表されるカーボネートエーテルの分離工程を含むことを特徴とする芳香族カーボネートの製法。



〔式中、 R^4 は置換されていないかまたは炭素数 1～10 のアルキル基及び炭素数 6～10 のアリール基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 つの置換基によって置換されている 2 価基 $-(CH_2)_m-$ （ m 及び n は 2～4 の整数）を表し、 R は炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 3～10 の脂環族基または炭素数 6～10 のアリールキル基を表し、 Ar は炭素数 5～30 の芳香族基を表す。〕

【選択図】選択図なし

特願 2 0 0 4 - 1 7 9 8 0 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 0 3 0 4 6 3 1 4]

1. 変更新月日

2 0 0 3 年 8 月 2 0 日

[変更新理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 2 号

氏 名

旭化成ケミカルズ株式会社